

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06271655
PUBLICATION DATE : 27-09-94

APPLICATION DATE : 24-03-93
APPLICATION NUMBER : 05064528

APPLICANT : NEC CORP;

INVENTOR : OTA SATOYUKI;

INT.CL. : C08G 61/12 H01G 9/02 H01G 9/05

TITLE : PRODUCTION OF FUNCTIONAL ELECTRODE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a functional electrode having excellent adhesivity by impregnating a porous electrode with a solution containing a monomer for an electrically conductive polymer and a supporting electrolyte and subjecting the monomer to electrolytic oxidation, thereby forming an electrically conductive polymer coating film on the total surface of the electrode.

CONSTITUTION: A porous electrode is impregnated with a solution containing a monomer capable of forming an electrically conductive polymer (e.g. polypyrrole, polyaniline and polythiophene) and a supporting electrolyte (e.g. tetraalkylammonium salt) and subjected to electrolysis in a solution of a supporting electrolyte to form an electrically conductive polymer coating film on the total surface in the porous electrode and obtain the objective functional electrode.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-271655

(43)公開日 平成 6年(1994) 9月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/12	N L J	8215-4 J		
H 0 1 G 9/02	3 3 1	9375-5E		
9/05	K	9174-5E		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-64528

(22)出願日 平成 5 年(1993) 3 月24日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号

(72)発明者 土田 英俊

東京都練馬区関町 2 丁目10番10号

(72)発明者 山元 公寿

東京都中野区新井 4 丁目26番 6 号中津ハイ
ツ202

(72)発明者 武岡 真司

東京都新宿区西早稲田 1 丁目 3 番19号グ
リーンハイツ早稲田201

(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外 2 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 機能電極の製造方法

(57)【要約】

【構成】導電性高分子を生成するモノマーと支持電解質を含有させた溶液を多孔体電極の内部に含浸させ、これをモノマーを含有しない支持電解質のみの溶液の中に入れて電解酸化することより、多孔体電極内全表面に導電性高分子被膜が形成される。

【効果】簡単な電解酸化重合で、導電性及び電極との密着性に優れた導電性高分子被膜を多孔体金属内全表面に形成させることが可能となり、大容量のコンデンサの製造が容易に実施できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔体電極の内部に導電性高分子を生成するモノマーと支持電解質を含有させた溶液を含浸させ、これを支持電解質溶液の中で電解酸化させることにより多孔体電極内全表面に導電性高分子被膜を形成させることを特徴とする機能電極の製造方法。

【請求項2】 前記多孔体電極がタンタル焼結体電極であることを特徴とする請求項1記載の機能電極の製造方法。

【請求項3】 前記導電性高分子がポリピロールであることを特徴とする請求項1または2記載の機能電極の製造方法。

【請求項4】 支持電解質がテトラアルキルアンモニウム塩であることを特徴とする請求項3記載の機能電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、機能電極の製造方法に関し、特に電解酸化重合により多孔体電極内の全表面に導電性高分子被膜を形成させる方法に関する。また本発明は金属／導電性高分子の界面を利用したコンデンサなどのデバイスに関し、大きな界面面積を有する多孔体電極内部に電解重合により導電性高分子を合成し、高性能のデバイスの製作に利用されるものである。

【0002】

【従来の技術】タンタル焼結体電極などの微細な空孔を有する多孔体電極内部の表面に導電性高分子被膜を形成させる方法として、化学酸化重合法と電解酸化重合法がある。化学酸化重合法による合成は、 FeCl_3 や $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ などの酸化触媒を内部に導入した多孔体電極をピロール溶液の中に入れることにより行う。この方法で得られた導電性高分子は一般的に導電率が低く、触媒の残存が系の性能を低下させることが知られている。また電極から直接重合させる方法ではないので電極との密着性も悪い。

【0003】通常、電解酸化重合法による合成は、モノマー溶液の中に電極を入れて電解酸化を行うが、多孔体電極の場合電極外表面にのみ導電性高分子が生成し、電極内部には全く生成されない。これは同条件では電極表面の方が電極内部よりも重合が起こりやすいためである。

【0004】また、化学酸化重合にてある程度多孔体内部に導電性高分子被膜を形成させた後、この導電性高分子を電極とした電解酸化重合により良質な導電性高分子を形成させて性能を補う方法が、例えばコンデンサーなどの製法において用いられている（特開昭63-173313）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述の化学酸化重合法を用いて形成された導電性高分子被膜は、一般的に導電

率が低く、触媒の残存が系の性能低下させるという問題点があり、また電極との密着性も悪い。また、従来の電解酸化重合法では、電極の外表面にのみ導電性高分子が生成し、電極内部には生成されない。さらに、特開昭63-173313に開示された方法では、多孔体の各々に針状の電極を接触させる必要があるため、作業工程が煩雑になるという欠点がある。

【0006】したがって、本発明の目的は、多孔体電極内全表面に導電性高分子被膜を直接電解酸化重合により形成させることができる機能電極の製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決するため鋭意研究を行った結果、簡便な電解酸化重合のみで多孔体電極内の全表面に導電性高分子被膜を形成させる方法を発明するに至った。すなわち、本発明は導電性高分子を生成するモノマーと支持電解質を含有させた溶液を多孔体電極の内部に含浸させ、これをモノマーを含有しない支持電解質のみの溶液の中に入れて電解酸化することにより、多孔体電極内全表面に導電性高分子被膜を形成させる方法である。

【0008】本発明は、微細な空孔を有する導電性多孔体であれば利用可能である。具体的にはタンタル、アルミニウム、ニオブのような各種金属粉末の焼結体等が挙げられる。また生成させる導電性高分子は電解重合が可能ならば制限はなく、例えばポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン、ポリアズレン、ポリアセチレン、などが挙げられる。

【0009】導電性高分子のドーパントとしては、例えばテトラブチルアンモニウムパークロレート、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、パラトルエンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸ナトリウム、テトラエチルアンモニウムパラトルエンスルホネート、リチウムパークロレート、などがある。特にテトラアルキルアンモニウム塩は高濃度導電性高分子モノマー溶液への溶解度が高く、電極内部に存在させる濃厚モノマー溶液を調製する際に有効であるので好ましい。

【0010】重合溶媒または外部支持電解質溶液の溶媒は電気化学的に安定ならばどのようなものでも使用可能である。しかし本発明の方法では高濃度モノマー溶液の使用が重要であるため、まずモノマーの高い溶解性が第一の選択項目である。そのほか支持電解質の溶解性、密度、粘度、溶液としてのイオン伝導度などを考慮する必要がある。

【0011】例えばピロールの重合の場合には外部支持電解質溶液の溶媒の選択に関し、以下の点に注意する必要がある。例えば密度の低いアセトニトリル（密度0.78）の場合、多孔体電極内部に存在させているピロール重合溶液の方がアセトニトリルよりも密度が高くなると、重合中に内部溶液が漏出する。ピロールと密度がほ

3

ば等しいジメチルホルムアミドを用いると重合溶液の漏出を抑制させることができる。

【0012】多孔体電極内部に存在させる重合溶液は、モノマー濃度が高い方が内部での導電性高分子被膜の形成が容易になる。また、重合溶液の伝導度を増大させるために支持電解質濃度も高くした方が内部での導電性高分子被膜の形成は容易になる。

【0013】対極は白金製が望ましいが、ステンレスなど電気化学的に安定な金属ならば重合に問題なく使用できる。対極は多孔体電極表面からの距離がどこも等しくなるような形状が望ましく、例えば円柱形多孔体電極を用いる場合、対極は円筒形とし多孔体電極はその中心に設置するとよい。参照極は有機溶媒系ではAg/AgCl、水系ではSCEを使用するが、参照極を使用しなくても電極内部への重合は可能である。

【0014】重合は定電位、定電流、CVいずれの方法でも可能である。但しタンタル焼結体電極の様に表面に酸化被膜が形成されるような金属で定電位重合を行う場合は、モノマーの重合電位よりも電位を高める必要がある。

【0015】また多孔体電極表面に更に導電性高分子を生成させる場合には、電極内部の重合が終了した後外部支持電解質溶液中にモノマーを添加するか、あるいはモノマーを含んだ外部支持電解質溶液中に多孔体電極を移して重合することにより、外表面にも十分な厚さを有する導電性高分子被膜を形成させることができる。

【0016】多孔体電極内部に導電性高分子が生成したことの確認は電極断面の目視、SEM観察、XPS、ESCA、FT-IRなどにより行うことができる。また、電極外表面に生成した導電性高分子を取り除いてから十分に乾燥させて秤量することにより内表面に生成した導電性高分子の定量を非破壊で簡便に行うことも可能である。

【0017】またタンタルのように絶縁体となる酸化被膜が形成される金属を用いた場合、導電性高分子を重合後電解化成、または金属酸化物と導電性高分子を同時形成することにより導電性高分子/金属酸化被膜/金属の三層構造を形成させ、多孔体内部の大きな界面面積を利用した大容量のコンデンサを製作することができる。

【0018】

【作用】簡便な電解酸化重合法で、導電性、電極との密着性において共に従来技術を凌駕する導電性高分子被膜を多孔金属内全表面に形成させることが可能となった。また、この方法の発明により多孔体内部の大きな界面面積を利用して大容量のコンデンサの製作が容易に行える。

【0019】

【実施例】

実施例1

タンタル焼結体電極（円柱形（4.5mmφ×6.8mm

4

mh）、表面積 $4.3 \times 10^2 \text{ cm}^2$ 、構成粒子径 $1 \mu\phi$ ）を濃硫酸に1時間浸し、硫酸が検出されなくなるまでアセトニトリルで洗浄、室温にて5時間真空乾燥した。重合溶液はピロール/プロピレンカーボネート=3/1（by vol）溶液にテトラブチルアンモニウムパークロレート 0.3 (mol/l) 溶解させた溶液を使用し、タンタル焼結体電極に充分に含浸させ、5分間放置した。外部支持電解質溶液はテトラブチルアンモニウムパークロレート 0.1 (mol/l) 溶解したプロピレンカーボネート溶液とした。対極は円筒形ステンレス電極（17mmφ×20mmh）を用いタンタル焼結体をその中心に設置して定電位（10V）で10分間電解を行った。参照極はAg/AgCl電極とした。

【0020】タンタル焼結体電極断面の目視およびSEM観察により、電極内部にポリピロールが生成したことを確認した。また、電極表面に生成したポリピロールを取り除き、多孔体電極内部に生成した重量を測定したところ73mgであり、ポリピロールは多孔体電極の空孔の約90%を埋めている。

【0021】比較例1

実施例1との比較のため外部支持電解質溶液も電極内部に存在させる重合溶液と同じ組成にし、その他の条件を実施例1と等しくして電解酸化重合を行った。この場合電極外表面には大量のポリピロールが生成したが、断面の観察の結果、電極内部にはポリピロールは全く生成しないことが明らかとなった。

【0022】実施例2

タンタル焼結体電極（円柱形（1.2mmφ×3.3mmh））は実施例1と同様の処理を行った。重合溶液はピロール/プロピレンカーボネート=3/1（by vol）溶液にテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート 0.1 (mol/l) 溶解させた溶液を使用し、タンタル焼結体電極に充分に含浸させ、5分間放置した。外部支持電解質溶液はテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート 0.1 (mol/l) 溶解したプロピレンカーボネート溶液とした。重合は実施例1と同様にして行ったが、参照極は用いなかった。

【0023】タンタル焼結体電極断面のSEM観察により、電極内部にポリピロールが生成したことを確認した。

【0024】実施例3

タンタル焼結体電極（直方体（0.5mm×2.0mm×3.0mm））は実施例1と同様の処理を行った。重合溶液は、ピロール（0.8mol/l）とトルエンスルホン酸（0.2mol/l）を溶解させた水溶液を使用し、タンタル焼結体電極に充分に含浸させ、5分間放置した。外部支持電解質溶液はトルエンスルホン酸 0.1 (mol/l) 溶解した水溶液とした。重合は実施例1と同様に行った。参照極はSCE電極とした。

【0025】タンタル焼結体電極断面をESCAで解析した結果、399.8 eVと284.2 eVにポリピロールのN1s, C1sに基づく大きなピークを確認したことにより、電極内部にポリピロールが生成したことを確認した。

【0026】実施例4

重合溶液としてチオフェン/PC=3/1 (by vol) 溶液にテトラブチルアンモニウムパークロレート₂を0.3 (mol/l) 溶解させた溶液を使用し、実施例1で使用したタンタル焼結体電極に充分に含浸させ、5分間放置した。外部支持電解質溶液はテトラブチルアンモニウムパークロレート₂を0.1 (mol/l) 溶解したプロピレンカーボネート溶液とした。重合は定電流法 (1 mA/cm², 1800秒) により行った。参照極は使用しなかった。

【0027】タンタル焼結体電極断面のSEM観察により、電極内部にポリチオフェンが生成したことを確認した。また、電極表面に生成したポリチオフェンを取り除き、多孔体電極内部に生成した重量を測定したところ64 mgであり、オリチオフェンは多孔体電極の空孔の約80%を埋めている。

【0028】実施例5

白金焼結体電極 (円柱形 (4.5 mmφ×6.8 mm h)) はエタノール中に24時間浸して脱脂し、室温にて5時間真空乾燥した後に使用した。重合溶液はアニリン (1 mol/l) とH₂SO₄ (0.3 mol/l) 水溶液を、白金焼結体電極に充分に含浸させ、5分間放置した。外部支持電解質溶液はH₂SO₄ (0.1 mol/l) 水溶液とした。重合は定電位 (1 V, 30 min) で行った。参照電極はSCE電極とした。

【0029】白金焼結体電極断面のSEM観察によ *

*り、電極内にポリアニリンが生成したことを確認した。また、電極表面に生成したポリアニリンを取り除き、多孔体電極内部に生成した重量を測定したところ65 mgであり、ポリアニリンは多孔体電極の空孔の約80%を埋めている。

【0030】応用例1

実施例1にて内部にピロールを電解重合したタンタル焼結体を電解重合と同様のセルを用いて定電流電解し、ポリピロールで被覆されたタンタル表面に酸化タンタル層を形成した。溶媒は0.01 wt %の磷酸水溶液、電流密度は1 mA/cm²、電解終了は電解電位が80 Vになるまでとした。電極断面をESCAで解析した結果、実施例3と同様に観測されるポリピロールに基づくピークの他に、酸化タンタルのTa 4fに基づく強いピークが26.3 eV, 28.1 eVに認められ、ポリピロール/酸化タンタル/タンタルの三層構造を確認した。

【0031】デシケーター内で乾燥後ポリピロール表面にグラファイト懸濁液を塗布し、さらに導電性樹脂ドータイトで覆った。この銀ペーストの表面に対極リード線を取り付け、エポキシ樹脂により外装しコンデンサを完成させた。

【0032】得られたコンデンサは120 Hzにおいて静電容量120 μFで損失角の正接 (tan δ) は1%であり、密着性の高いことを示している。また、等価直列抵抗値は0.5 Ωで良好な値を示している。漏れ電流は0.5 μAであった。

【0033】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の電解酸化重合法により、容易に多孔体金属内全表面に導電性を有し、電極との密着性の高い導電性高分子被膜を形成させることが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 朴 英緒
東京都新宿区早稲田町27ゲストハウス早稲
田町203号

(72)発明者 太田 智行
東京都保谷市東町3丁目10番18号